

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報(A)

昭64-4617

⑭ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑮ 公開 昭和64年(1989)1月9日

C 08 G 63/62

N P U

6904-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全17頁)

⑯ 発明の名称 芳香族ポリカーボネートの製法

⑰ 特 願 昭62-159099

⑱ 出 願 昭62(1987)6月26日

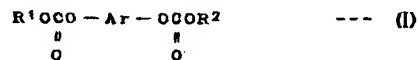
⑲ 発 明 者 福 岡 伸 典 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 渡 辺 智 也 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内  
⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
⑲ 代 理 人 弁理士 阿 形 明

明 細 書

1. 発明の名称 芳香族ポリカーボネートの製法

2. 特許請求の範囲

1 一般式



(式中のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は炭素数1~10のアルキル基又はシクロアルキル基であり、それらは同一であつてもよいし、たがいに異なつていてもよく、Arは2価の芳香族基である)

で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物のビスアルキル炭酸エステルを自己重合させて、芳香族ポリカーボネートを製造するに当り、

(a) 該芳香族ジヒドロキシ化合物のビスアルキル炭酸エステルを加熱下に、熔融状態で予備重合し、プレポリマーを調製する予備重合工程、

(b) 該プレポリマーを加熱下に結晶化させる加熱結晶化工程、及び

(c) (b)工程で得られた結晶化プレポリマーを、さらに重合度を上げるために固相重合させる固相重合工程

を順次実施することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製法。

2 加熱結晶化前のプレポリマーの重量平均分子量が1,000~15,000である特許請求の範囲第1項記載の製法。

3 加熱結晶化前のプレポリマーの重量平均分子量が2,000~12,000である特許請求の範囲第2項記載の製法。

4 (b)工程において、加熱結晶化温度T<sub>c</sub>(℃)を、プレポリマーの熔融温度T<sub>m</sub>(℃)との間に、式

$$T_m - 50 \leq T_c < T_m$$

の関係を保ちながら結晶化させる特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の製法。

5 (c)工程において、結晶化ブレポリマーの結晶化度を向上させながら固相重合を行う特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の製法。

6 (c)工程において、固相重合温度  $T_p$  (°C) を、ブレポリマーの熔融温度  $T_m$  (°C) との間に、式

$$T_m - 50 \leq T_p < T_m$$

の関係を保ちながら固相重合させる特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の製法。

7 ブレポリマーの熔融温度の上昇に伴って、加熱温度を上昇させながら実施する特許請求の範囲第4項又は第6項記載の製法。

8 実質上溶媒の不存在下に実施する特許請求の範囲第1項ないし第7項のいずれかに記載の製法。

9 一般式(I)における  $R^1$  及び  $R^2$  がメチル基又はエチル基である特許請求の範囲第1項ないし第8項のいずれかに記載の製法。

- 3 -

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAという)とホスゲンとの界面重縮合法が工業化されている。

しかしながら、このホスゲンを用いる界面重縮合法においては、(1)有毒なホスゲンを用いなければならぬこと、(2)副生する塩化水素や塩化ナトリウムなどの含塩素化合物により装置が腐食すること、(3)樹脂中に混入する塩化ナトリウムなどのポリマー物性に悪影響を及ぼす不純物の分離が困難なことなど、工業的に実施する場合に多くの問題を伴う。

したがって、このような問題を解決するために、これまで、ホスゲンを用いない芳香族ポリカーボネートの製造方法、例えば、脂肪族ジアルキルカーボネートと芳香族ジヒドロキシ化合物とのエステル交換反応による方法(特開昭57-2334号公報、同60-169444号公報、同60-169445号公報)、ジアルキルカーボネートと芳香族ジヒドロキシ化合物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応による方法(特開昭59-210938号公報)な

10 芳香族ジヒドロキシ化合物が2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである特許請求の範囲第1項ないし第9項のいずれかに記載の製法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は芳香族ポリカーボネートの製法の改良に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、芳香族ジヒドロキシ化合物のビスアルキル炭酸エステル類の自己重縮合反応により、高分子量の芳香族ポリカーボネートを工業的に効率よく製造する方法に関するものである。

#### 従来の技術

近年、芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックとして、多くの分野において幅広く用いられている。この芳香族ポリカーボネートの製造方法については、従来種々の研究が行われ、その中で、芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば

- 4 -

どが提案されている。しかしながら、これらの方法においては、ホスゲン法における前記問題点は克服されているものの、前者の方法は反応が遅くて、高分子量体を得るのが困難であるなどの欠点を有し、一方、後者の方法は、原料製造時にケテンのような不安定かつ有毒物質が生成する上に、工程が煩雑であつて、工業プロセスとして満足する方法とはいえない。

さらに、芳香族ジヒドロキシ化合物をパラジウムなどの貴金属触媒の存在下、一酸化炭素及び酸素と反応させてポリカーボネートを製造する直接法も提案されている(特開昭53-68744号公報、同53-68745号公報、同53-68746号公報、同53-68747号公報)。しかしながら、この方法においても、高価な貴金属を使用する上に、重合度を上げることが困難であり、かつポリマーからの触媒や助触媒の分離が面倒であるなどの問題があり、工業的プロセスとして有利な方法とはいえない。

また、従来知られている方法であつて、一時工

- 5 -

- 6 -

薬化されたプロセスである、いわゆるエステル交換法は、フェノールとホスゲンとから得られるジフェニルカーボネートを原料として用い、ビスフェノールAと反応させるものであるが、ホスゲンを使用することによる毒性や装置の腐食などの問題は解決されていない上に、重合の後半において、高粘度のポリカーボネート溶融体の中から、高沸点でかつ逆反応性の高いフェノールを留去していかなければ、重合度が上がらないことから、通常280~300℃の高温で、かつ1mmHg以下の高真空下で長時間反応させる必要があり、したがって、装置的にも高価なものが必要であるばかりでなく、製品のポリカーボネートも着色を免れないなどの欠点を有していた。

一方、クロロギ酸フェニル又はクロロギ酸アルキルとビスフェノールAのジアルカリ金属塩との反応から得られるビスフェノールAのビスフェニル炭酸エステル又はビスアルキル炭酸エステルの自己重縮合によるポリカーボネートの製造法についても若干報告されている(特公昭37-3296号

公報、米国特許第2,946,766号明細書)。しかしながら、これらの方法において、ビスフェノールAのビスアルキル炭酸エステル類のみの自己重縮合反応の例については、ほとんど研究されておらず、ただビスフェノールAのビスフェニル炭酸エステルの自己重縮合反応によるポリカーボネートの製造の際に、少量のビスフェノールAのビスアルキル炭酸エステルを加えた例があるにすぎない。この場合、少量存在しているビスフェノールAのビスアルキル炭酸エステル類そのものが重縮合に関与しているかは全く不明である。さらにビスフェノールAのビスフェニル炭酸エステルの場合には自己重縮合反応によつてポリカーボネートが得られるが、ビスアルキル炭酸エステルの場合には、ポリカーボネートが得られないということも知られている(米国特許第4,350,805号明細書)。この場合、ビスフェノールAのビスアルキル炭酸エステルのみでは高分子量化できないために、反応性のよい芳香族ジカルボン酸ジエステルを共存させることによつて、エステル結合で高分

- 7 -

子量化させる試みがなされているが、このようにすれば当然、ポリカーボネートではなくて、エステル結合を含むポリエステル-カーボネートを生成する。

一方、ビスフェノールAのビスフェニル炭酸エステルの自己重縮合反応によつてポリカーボネートは得られているが、この方法もビスフェノールAとジフェニルカーボネートとの反応によるいわゆるエステル交換法と同様に、高温溶融重合法で実施されている。この場合は、フェノールよりさらに沸点の高いジフェニルカーボネートを留去しなければならないことから、高温下、高真空下で、より長時間反応させる必要があり、工業的に実施するには、エステル交換法よりもさらに問題がある。

芳香族ポリカーボネート類は、他の熱可塑性樹脂に比べて一般的にその溶融粘度が高いことが知られている。したがって、いずれの方法にしても溶融法で芳香族ポリカーボネートを製造するためには、特に重合後期において、高粘度流体を効果

的にかきまぜることができる上に、300℃以上の高温で1mmHg以下の高真空度が保持できるような高価な設備が必要である。

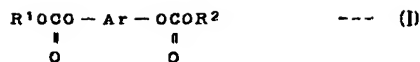
#### 発明が解決しようとする問題点

本発明は、このような従来のポリカーボネートの製造方法が有する欠点を克服し、ホスゲンをいわずに品質の良好な高分子量ポリカーボネートを工業的に効率よく製造する優れた方法を提供することを目的としてなされたものである。

#### 問題点を解決するための手段

本発明者らは、ホスゲンをいわずに高分子量のポリカーボネートを工業的に効率よく製造する方法について鋭意研究を重ね、先に特定の原料を用いて、まず予備重合によりプレポリマーを調製し、次いでこのプレポリマーをさらに固相重合させることにより、前記目的を達成しようという全く新しい事実を見出したが、さらに検討を進めた結果、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、一般式



(式中の $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は炭素数1~10のアルキル基又はシクロアルキル基であり、それらは同一であつてもよいし、たがいに異なつていてもよく、 $\text{Ar}$ は2価の芳香族基である)

で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物のビスアルキル炭酸エステルを自己重縮合させて、芳香族ポリカーボネートを製造するに当り、

- (a) 該芳香族ジヒドロキシ化合物のビスアルキル炭酸エステルを加熱下に、溶融状態で予備重合し、プレポリマーを調製する予備重合工程、
- (b) 該プレポリマーを加熱下に結晶化させる加熱結晶化工程、及び
- (c) (b)工程で得られた結晶化プレポリマーを、さらに重合度を上げるために固相重合させる固相重合工程

を順次実施することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製法を提供するものである。

-11-

可能である。

また、ジフェニルカーボネートと芳香族ジヒドロキシ化合物とのエステル交換反応においては、脱離すべき化合物がフェノールのように、芳香族ポリカーボネート基に対して活性(固体ポリマー中を移動しにくく、また逆反応によつて低分子量化させやすい)で、かつ高沸点であるために気体として除去しにくい化合物であることから、固相で高分子量化させることは困難であつた。

さらに、前記のビスフェノールAのビスフェニル炭酸エステル及びビスアルキル炭酸エステルの自己重縮合反応においては(特公昭37-3296号公報、米国特許第2,946,766号明細書)、高真空下での高温溶融法により実施されていて、固相重合の可能性についてはなんら示唆されていないことはもちろんのことである。

これに対し、本発明者らが種々検討した結果、末端にアルキルカーボネート基を有する芳香族ポリカーボネートのプレポリマーを固相重合させる方法を開発した。ところで、一般的に固相重合が

以下、本発明を詳細に説明する。

ところで、縮合系ポリマーであるポリヘキサメチレンアジバミドやポリエチレンテレフタレートなどは、固相状態で、減圧下又は乾燥窒素などの流通下に加熱することによつて、重合度を高めることが可能であることは知られている。この場合は、固体ポリマー中で、末端カルボキシル基が近くに存在する末端アミノ基又は末端ヒドロキシル基と反応して、脱水縮合反応が進行しているものと思われる。このように縮合系ポリマーを固相重合で効果的に高重合度化させようのは、脱離すべき化合物が、例えば、水のように、分子量が低く、かつ固体のポリマー中を容易に移動して気体として系外に除去されうるものの場合のみである。

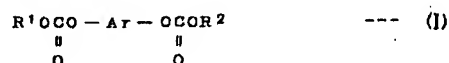
一方、芳香族ポリカーボネートを製造する一般的な方法であるホスゲン法においては、酸結合剤としての塩基化合物が必要なことと、脱離すべきものが塩(これは、通常、塩化ナトリウムのように、無溶媒では固体である)であることなどのため、この方法を固相で実施することは本質的に不

-12-

可能になるためには、重合が進行する温度で、プレポリマーが溶融したり、融着しないことが必要である上に、しかも、固相重合は、固相中での物質の移動及び反応を起こす必要があるが、一般的に反応速度は、それほど大きくないので、できるだけ、反応温度を上げて反応速度を速くする必要があり、それはプレポリマーの溶融温度を高くしなければならない。

本発明者らは、該プレポリマーの溶融温度を高めるための方法について、種々検討を重ね、プレポリマーを加熱結晶化させることにより、その溶融温度を容易に高めうることを見出した。この加熱結晶化法によるプレポリマーを固相重合させることによつて、容易に高分子量の芳香族ポリカーボネートが得られる。

本発明の方法において原料として用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物のビスアルキル炭酸エステルは、一般式



-13-

-124-

-14-

(式中の  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $Ar$  は前記と同じ意味をもつ)

で表わされるものである。

前記式(I)における  $R^1$  及び  $R^2$  としては、例えばメチル、エチル、プロピル(各種)、ブチル(各種)、アミル(各種)、ヘキシル(各種)、ヘプチル(各種)、オクチル(各種)、ノニル(各種)、デシル(各種)などの炭素数1~10のアルキル基; シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、メチルシクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルなどのシクロアルキル基が挙げられる。またこれらのアルキル基又はシクロアルキル基は、反応に悪影響を及ぼさない置換基、例えばハロゲン原子、低級アルコキシ基、ニトリル基、エステル基などの置換基を有するものであつてもよいし、さらには不飽和結合を有するものであつてもよい。 $R^1$  と  $R^2$  は、同一であつても、異なつていてもよいが、原料の調製の容易さなどの点から、同一の方がより好ましい。

-15-

級アルキル基、低級アルコキシ基、シクロアルキル基を表わし、 $k$  は3~11の整数を表わす)

さらに、このような2価の芳香族基 ( $Ar$ 、又は  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ ) において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによつて置換されたものであつてもよい。

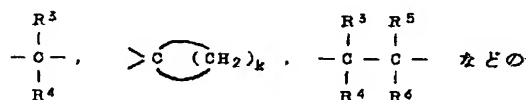
このような芳香族ジヒドロキシ化合物のビスアルキル炭酸エステルはいかなる方法で製造されたものであつてもよく、例えば、相当する芳香族ジヒドロキシ化合物とジアルキルカーボネートとの反応や、芳香族ジヒドロキシ化合物又はそのアルカリ金属塩とハロゲン化ギ酸アルキルエステルとの反応などによつて容易に得られる。

このような芳香族ジヒドロキシ化合物のビスアルキル炭酸エステルとしては、例えばビスメチル炭酸エステルとして、4-ヒドロキシフェノールのビス(メチルカーボネート)、3-ヒドロキシ

$Ar$  は芳香族ジヒドロキシ化合物の2価の芳香族基を表わすが、このような芳香族基としては、例えば、フェニレン(各種)、ナフチレン(各種)、ピフェニレン(各種)、ビリジレン(各種)、及び一般式



で表わされる2価の芳香族基などが挙げられる。ここで、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は同一であつても、異なつていてもよい2価の芳香族基であつて、例えば、フェニレン(各種)、ナフチレン(各種)、ピフェニレン(各種)、ビリジレン(各種)などの基を表わす。 $Z$  は単なる結合、又は  $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CON(R^3)-$ 、



2価の基を表わす。(ここで  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  は同一であつても異なつていてもよく、水素、低

-16-

フェノールのビス(メチルカーボネート)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-ブタンのビス(メチルカーボネート)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-メタンのビス(メチルカーボネート)、2-メチル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのビス(メチルカーボネート)、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのビス(メチルカーボネート)、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-スルホンのビス(メチルカーボネート)、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-エーテルのビス(メチルカーボネート)、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンのビス(メチルカーボネート)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-エタンのビス(メチルカーボネート)、1-エチル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのビス(メチルカーボネート)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンのビス(メチルカーボネート)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロ

-17-

-125-

-18-

ドデカンのビス(メチルカーボネート)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-フェニルメタンのビス(メチルカーボネート)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-ナフチルメタンのビス(メチルカーボネート)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-(4-イソプロピルフェニル)-メタンのビス(メチルカーボネート)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのビス(メチルカーボネート)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-ブタンのビス(メチルカーボネート)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-ヘキサンのビス(メチルカーボネート)、2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのビス(メチルカーボネート)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-ペンタンのビス(メチルカーボネート)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-ノナンのビス(メチルカーボネート)、ジフェニル-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-メタンのビス(メチルカーボネート)、4-メチル-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-

-19-

ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのビス(メチルカーボネート)、1,10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-デカンのビス(メチルカーボネート)、ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-メタンのビス(メチルカーボネート)、2,2-ビス(3,5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのビス(メチルカーボネート)、1,1-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンのビス(メチルカーボネート)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィドのビス(メチルカーボネート)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィドのビス(メチルカーボネート)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシドのビス(メチルカーボネート)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-スルホンのビス(メチルカーボネート)、ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-スルホンのビス(メチルカーボネート)、エチレングリコール-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルのビス(メチルカーボネート)、1,4-ビス(4-ヒドロキ

-21-

シフェニル)-ペンタンのビス(メチルカーボネート)、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタンのビス(メチルカーボネート)、1-ナフチル-1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-エタンのビス(メチルカーボネート)、1-フェニル-1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-エタンのビス(メチルカーボネート)、2-シクロヘキシル-4-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピルフェノールのビス(メチルカーボネート)、2-メトキシ-4-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピルフェノールのビス(メチルカーボネート)、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-エタンのビス(メチルカーボネート)、2,2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのビス(メチルカーボネート)、2-イソプロピル-4-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピルフェノールのビス(メチルカーボネート)、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのビス(メチルカーボネート)、2,2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)-

-20-

ビス(4-ヒドロキシフェニル)-ブタンのビス(メチルカーボネート)、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル)-ペンゼンのビス(メチルカーボネート)、1,4-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-ペンゼンのビス(メチルカーボネート)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルのビス(メチルカーボネート)、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-ペンゼンのビス(メチルカーボネート)、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルのビス(メチルカーボネート)、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル)-ペンゼンのビス(メチルカーボネート)、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-メタンのビス(メチルカーボネート)、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-スルフィドのビス(メチルカーボネート)、3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-ジヒドロキシбензофенонаのビス(メチルカーボネート)などがあげられる。

また、前記のビスメチル炭酸エステルメチル

-22-

基をエチル基に代えたビスエチル炭酸エステル類、各種プロピル基に代えたビスプロピル炭酸エステル類、各種ブチル基に代えたビスブチル炭酸エステル類、各種アミル基に代えたビスアミル炭酸エステル類、各種ヘキシル基に代えたビスヘキシル炭酸エステル類、各種ヘプチル基に代えたビスヘプチル炭酸エステル類、各種オクチル基に代えたビスオクチル炭酸エステル類、各種ノニル基に代えたビスノニル炭酸エステル類、各種デシル基に代えたビスデシル炭酸エステル類、シクロプロピル基に代えたビスシクロプロピル炭酸エステル、シクロブチル基に代えたビスシクロブチル炭酸エステル、シクロペンチル基に代えたビスシクロペンチル炭酸エステル、シクロヘキシル基に代えたビスシクロヘキシル炭酸エステルなども用いることができる。

さらに、アルキル基が異なるジアルキル炭酸エステル類、例えば前記のビスメチル炭酸エステル類において、一方のメチル基をエチル基、各種プロピル基、各種ブチル基、シクロヘキシル基な

どのメチル基以外の炭素数2～10のアルキル基又はシクロアルキル基で代えた非対称のジアルキル炭酸エステル類も用いることができる。

これらのビスアルキル炭酸エステル類は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、これらのビスアルキル炭酸エステル類において、芳香族ジヒドロキシ化合物の芳香族残基が異なる2種以上のビスアルキル炭酸エステル類を用いる場合は、これらの2種以上の骨格を有する共重合体である芳香族ポリカーボネートが得られる。

本発明方法においては、予備重合工程で得られたプレポリマーを加熱結晶化させたのち、固相重合させるが、該予備重合工程においては、芳香族ジヒドロキシ化合物のビスアルキル炭酸エステルを加熱下に処理することによつて、ジアルキルカーボネートを脱離させながら、プレポリマーを調製する。この予備重合工程で製造されるプレポリマーの重量平均分子量は、1,000～15,000が好ましく、より好ましくは2,000～12,000の範囲

-23-

である。このプレポリマーの重量平均分子量が、1,000よりも小さいと固相重合の反応時間が長くなり好ましくなく、また、15,000よりも大きくする必要もない。通常、この予備重合反応は、熔融状態で実施されるのが好ましい。このような分子量の範囲のプレポリマーは、その熔融粘度がそれほど高くないため、工業的に実施することは容易である。

もちろん、この予備重合反応を実施する場合、反応に不活性な溶媒、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、ジフエニルメタンなどを用いてもよいが、通常は無溶媒かつ熔融状態で実施される。

この予備重合工程を実施する際の反応温度及び反応時間は、原料である芳香族ジヒドロキシ化合物のビスアルキル炭酸エステルの種類や、必要に応じて用いられる触媒の種類や量、得られるプレポリマーの必要重合度、あるいは他の反応条件などによつて異なるが、通常50～350℃、好まし

くは100～320℃の温度範囲で、通常、1分～数十時間、好ましくは数分～数時間の範囲で選ばれる。

また、この予備重合反応は、生成してくるジアルキルカーボネートを反応系外に除去することによつてその速度が高められるので、効果的なかきまぜを行うと同時に、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素などの不活性ガスや低級炭化水素ガスなどを導入して、生成してくるジアルキルカーボネートをこれらのガスに同伴させて除去する方法や、減圧下に反応を行う方法、及びこれらを併用した方法などが好ましく用いられる。

このような予備重合反応を実施する際、芳香族ジヒドロキシ化合物が実質的に存在しないような条件下で行うことが好ましい。これは、芳香族ジヒドロキシ化合物が多量に存在すると、本発明のような芳香族ジヒドロキシ化合物のビスアルキル炭酸エステルの自己重縮合反応の阻害因子になつていくことが判明したからである。この新しい事実に基づき重縮合法による高分子量体の芳香族ポリカ

-25-

-127-

-26-

ーボネートの製造法については、別に出願した。もちろん、比較的分子量のプレポリマーを製造する場合には、このような芳香族ヒドロキシ化合物が、かなりの量存在していてもよいが、比較的高分子量のプレポリマーを製造する場合には、このような芳香族ヒドロキシ化合物を実質的に存在させないで実施することが好ましい。さらに、このような芳香族ヒドロキシ化合物が存在した場合、生成するプレポリマーには、その末端がアルキルカーボネート基だけでなく、ヒドロキシル基になっているものが含まれ、このようなヒドロキシル基末端を有するプレポリマーは、次の工程での固相重合反応においても重合速度が遅く、高分子量体の芳香族ポリカーボネートを得にくくなる傾向がある。

該芳香族ヒドロキシ化合物が、芳香族ジヒドロキシ化合物のビスアルキル炭酸エステル類を自己重縮合させる場合に、どのような理由で重縮合を阻害しているかは、明らかではないが、本発明方法によつて高分子量体の芳香族ポリカーボネート

-27-

ようにすることが好ましいが、通常、そのヒドロキシル基が、製造されるべき芳香族ポリカーボネートの芳香族骨格単位(式(I)中の-Ar-)に対して、約5モル%以下、好ましくは約2モル%以下、より好ましくは約1モル%以下である状態で実施されるのが望ましい。また、この予備重合工程で製造されるプレポリマーの末端基は、大部分がアルキルカーボネート基( $-\text{ArO}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{COR}^1$  又は  $-\text{ArO}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{COR}^2$ )であることが好ましい。

前記予備重合反応において、重合速度を速めるために重合触媒を使用することも好ましい方法である。このような重合触媒としては、この分野で用いられている重縮合触媒であれば特に制限はないが、周期律表のⅡB、ⅢB、ⅣA、及びⅤB族に属する金属元素やそれらの化合物が好ましく用いられる。触媒として用いられる金属の化合物としては、例えば、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OBz})_2$  などの亜鉛のカルボン酸塩、 $\text{ZnF}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{ZnBr}_2$ 、 $\text{ZnI}_2$  などのハロゲン化亜鉛、 $\text{ZnCO}_3$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、

を容易に製造するためには、予備重合反応及び次の工程で実施される固相重合反応のいずれの反応段階においても、反応系中にこのような芳香族ヒドロキシ化合物をできるだけ存在させないようにすることが好ましい。

そのためには、このような芳香族ヒドロキシ化合物の存在量ができるだけ少ない重縮合用原料を用いることと、予備重合反応及び次の工程で実施される固相重合反応のいずれの反応段階においても、このような芳香族ヒドロキシ化合物をできるだけ生成させないようにすることが好ましい。すなわち水、アルコール類などの活性水を有する化合物は、反応条件下で芳香族ヒドロキシ化合物を生成させる可能性があるので、このような活性水を有する化合物の存在量ができるだけ少ない重縮合用原料を用いることと、反応中にこのような活性水を有する化合物が反応器中に入れないようにすることも好ましい方法である。このように本発明の方法を実施するに当たっては、芳香族ヒドロキシ化合物の存在量ができるだけ少なくする

-28-

$\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  などの亜鉛の無機酸塩、 $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$ 、 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{ZnCl}_4]$ 、 $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{X}_2$ 、 $[\text{Zn}(\text{en})]\text{X}_2$  などの亜鉛の錯化合物、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnS}$  などの亜鉛の酸化物又は硫化物、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$  などの亜鉛の水酸化物、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ 、 $\text{Ph}_2\text{Zn}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{PhZnCl}$ 、 $\text{PhZnOAc}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{ZnOAc}$  などの有機亜鉛化合物、 $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OPh})_2$  などの亜鉛のアルコキシド又はアリーロキシド、 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{oxin})_2$  などの亜鉛のキレート化合物、などの亜鉛の化合物類； $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OBz})_2$  などのカドミウムのカルボン酸塩、 $\text{CdF}_2$ 、 $\text{CdCl}_2$ 、 $\text{CdBr}_2$  などのハロゲン化カドミウム、 $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CdSO}_4$ 、 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$  などのカドミウムの無機酸塩、 $\text{K}[\text{CdCl}_3]$ 、 $[\text{Cd}(\text{en})_3]\text{X}_2$ 、 $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$  などのカドミウムの錯化合物、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$  などのカドミウムの水酸化物、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cd}$ 、 $\text{Ph}_2\text{Cd}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{CdOAc}$  などの有機カドミウム化合物、 $\text{Cd}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OPh})_2$  などのカドミウムのアルコキシド又は

-29-

-128-

-30-



アリーロキシド、 $\text{Cd}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{oxin})_2$  などのカドミウムのキレート化合物、などのカドミウムの化合物類； $\text{Al}(\text{OAc})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OBz})_3$  などのアルミニウムのカルボン酸塩、 $\text{AlOCl}_3$ 、 $\text{AlBr}_3$  などのアルミニウムのハロゲン化物、 $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  などのアルミニウムの無機酸塩、 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_3[\text{AlF}_6]$  などのアルミニウムの錯化合物、 $\text{AlNa}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$  などのミョウバンの無水和物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などのアルミニウムの酸化物、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  などのアルミニウムの水酸化物、 $\text{Ph}_3\text{Al}$  などの有機アルミニウム化合物、 $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7-1)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OPh})_3$  などのアルミニウムのアルコキシド又はアリーロキシド、 $\text{Al}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Al}(\text{oxin})_3$  などのアルミニウムのキレート化合物、などのアルミニウムの化合物類； $\text{Ga}(\text{OAc})_3$ 、 $\text{Ga}(\text{OBz})_3$ 、 $\text{GaO}(\text{OAc})$ 、 $\text{Ga}(\text{OH})(\text{OAc})_2$  などのガリウムのカルボン酸塩、 $\text{GaF}_3$ 、 $\text{GaCl}_3$  などのガリウムのハロゲン化物、 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$  などのガリウムの無機酸塩、 $\text{KGa}(\text{SO}_4)_2$ 、 $(\text{NH}_4)[\text{GaF}_6]$

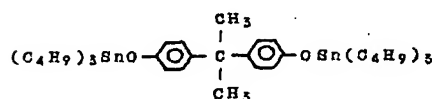
-31-

の有機ゲルマニウム化合物、 $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ge}(\text{OPh})_4$  などのゲルマニウムのアルコキシド又はアリーロキシド、 $\text{Ge}(\text{acac})_2\text{OCl}_2$  などのゲルマニウムのキレート化合物、 $\text{K}[\text{GeF}_5]$ 、 $(\text{NH}_4)_2[\text{GeOCl}_6]$  などのゲルマニウムの錯化合物、などのゲルマニウムの化合物類； $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OBz})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OBz})_4$  などのスズのカルボン酸塩、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{SnBr}_4$  などのスズのハロゲン化物、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$  などの有機スズハライド、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ 、 $\text{Ph}_4\text{Sn}$  などの有機スズ化合物、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$ 、 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}]_n$ 、 $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnO}]_n$ 、 $[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{PhSnO}]_n$  などの有機スズオキシド、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 、ジブチルスズラウレートなどの有機スズのカルボン酸塩、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$  などのスズの酸化物、 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_4$  などのスズの水酸化物、 $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OPh})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OPh})_4$ 、

-33-

などのガリウムの錯化合物、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  などのガリウムの酸化物、 $\text{Ga}(\text{OH})_3$  などのガリウムの水酸化物、 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 、 $\text{Ph}_3\text{Ga}$  などの有機ガリウム化合物、 $\text{Ga}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Ga}(\text{OPh})_3$  などのガリウムのアルコキシド又はアリーロキシド、 $\text{Ga}(\text{acac})_3$  などのガリウムのキレート化合物、などのガリウムの化合物類； $\text{In}(\text{OAc})_3$  などのインジウムのカルボン酸塩、 $\text{InF}_3$ 、 $\text{InCl}_3$  などのインジウムのハロゲン化物、 $\text{In}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  などのインジウムの無機酸塩、 $\text{In}_2\text{O}_3$  などのインジウムの酸化物、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{In}$ 、 $\text{Ph}_3\text{In}$ 、 $\text{Ph}_2\text{InCl}$  などの有機インジウム化合物、 $\text{In}(\text{acac})_3$  などのインジウムのキレート化合物、などのインジウムの化合物類； $\text{Ge}(\text{OAc})_4$ 、 $\text{Ge}(\text{OBz})_4$  などのゲルマニウムのカルボン酸塩、 $\text{GeF}_2$ 、 $\text{GeF}_4$ 、 $\text{GeCl}_2$ 、 $\text{GeCl}_4$  などのゲルマニウムのハロゲン化物、 $\text{GeO}_2$  などのゲルマニウムの酸化物、 $\text{Ge}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ge}(\text{OH})_4$  などのゲルマニウムの水酸化物、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Ge}$ 、 $\text{Ph}_4\text{Ge}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{GeX}_2$ 、 $\text{Ph}_3\text{GeX}$ 、 $\text{Ph}_2\text{GeX}_2$ 、 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{GeO}]_n$ 、 $[\text{Ph}_2\text{GeO}]_n$  など

-32-



$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$  などのスズ及び有機スズのアルコキシド又はアリーロキシド、 $\text{SnSO}_4$  などのスズの無機酸塩、 $\text{Na}[\text{SnF}_5]$ 、 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{SnCl}_5]$ 、 $\text{Ga}[\text{Sn}(\text{OAc})_3]_2$  などのスズの錯化合物、 $\text{SnCl}_2(\text{acac})_2$  などのスズのキレート化合物、などのスズの化合物類； $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ 、 $\text{Pb}(\text{OBz})_2$  などの鉛のカルボン酸塩、 $\text{PbCl}_2$ 、 $\text{PbCl}_4$ 、 $\text{PbBr}_2$  などの鉛のハロゲン化物、 $\text{PbCO}_3$ 、 $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{PbSO}_4$ 、 $\text{Pb}(\text{BO}_4)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  などの鉛の無機酸塩、 $\text{K}_2[\text{PbCl}_4]$ 、 $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$  などの鉛の錯化合物、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$  などの鉛の酸化物、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$  などの鉛の水酸化物、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Pb}$ 、 $\text{Ph}_4\text{Pb}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbCl}$ 、 $\text{Ph}_3\text{PbCl}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PbOCl}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}(\text{OAc})$  などの有機鉛化合物、 $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{OPh})_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Pb}(\text{OPh})_2$  など

-34-

どの鉛及び有機鉛のアルコキシド又はアリーロキシド、などの鉛の化合物類； $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 、 $Ti(OPh)_4$  などのチタンのアルコキシド又はアリーロキシド、 $TiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、 $TiF_4$ 、 $TiBr_2$  などのチタンのハロゲン化物、 $Ti(NO_3)_4$ 、 $Ti_2(SO_4)_3$  などのチタンの無機酸塩、 $K_2[TiF_6]$ 、 $(NH_4)_2[TiCl_6]$  などのチタンの錯化合物、 $TiO$ 、 $TiO_2$  などのチタンの酸化物、 $(PhCH_2)_3TiCl$ 、 $(PhCH_2)_2Ti(OO_2H_5)_2$ 、 $Ti(\pi-C_5H_5)_2$ 、 $TiCl_2(\pi-C_5H_5)_2$ 、 $Ti(OH_3)_2 \cdot (\pi-C_5H_5)_2$  などの有機チタン化合物、 $TiO(acac)_2$  などのチタンのキレート化合物、などのチタンの化合物類； $Zr(OAc)_4$ 、 $Zr(OBz)_4$  などのジルコニウムのカルボン酸塩、 $ZrF_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $ZrBr_4$  などのジルコニウムのハロゲン化物、 $Zr(SO_4)_2$ 、 $Zr(NO_3)_2 \cdot O$  などのジルコニウムの無機酸塩、 $K_2[ZrF_6]$ 、 $[(C_2H_5)_2NH_2]_2[ZrCl_6]$ 、 $[ZrCl_4(OH_3ON)_2]$  などのジルコニウムの錯化合物、 $ZrO_2$  などのジルコニウムの酸化物、 $Zr(OC_4H_9)_4$ 、 $Zr(OPh)_4$  などのジルコ

ニウムのアルコキシド又はアリーロキシド、 $ZrCl_4(OH_2Ph)_3$ 、 $Zr(C_4H_9)_4$ 、 $ZrCl_2(CH_3)_2$ 、 $[ZrCl_2(\pi-C_5H_5)_2]_2O$ 、 $ZrCl_2(\pi-C_5H_5)$ 、 $Zr(OAc)_3(\pi-C_5H_5)$ 、 $ZrH_2(\pi-C_5H_5)_2$  などの有機ジルコニウム化合物、 $Zr(acac)_4$  などのジルコニウムのキレート化合物、などのジルコニウムの化合物類などが挙げられる（ここで、Acはアセチル基を、Bzはベンゾイル基を、enはエチレンジアミンを、Phはフェニル基を、acacはアセチルアセトン、oxinは8-キノリノールを、 $\pi-C_5H_5$ は $\pi$ 配位したシクロペンタジエニル基を、またXはハロゲン、アルコキシ基、アリーロキシ基を表わす）。

これらの触媒は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、これらの触媒の使用量は、原料の芳香族ジヒドロキシン化合物のビスアルキル炭酸エステルに対して、通常0.00001～10重量％、好ましくは約0.00005～5重量％の範囲で選ばれる。さらに、これらの触媒の中で、特に、Zn、Al、Sn、Ti及びそれら

- 35 -

- 36 -

の化合物が好ましく用いられる。

このような予備重合工程を実施することによつて、芳香族ジヒドロキシン化合物のビスアルキル炭酸エステルから、重量平均分子量が1,000～15,000のプレポリマーが容易に得られる。

該予備重合反応の好ましい実施態様においては、溶媒を用いないで熔融状態で行なわれるが、このようにして得られたプレポリマーを室温付近までそのまま冷却したものは、一般的に結晶化度の低い非晶質状態のものが多い。しかし、次の固相重合工程においては、固相を保てるかぎり、できるだけ高温で反応を実施することが反応速度を高める上で好ましく、したがつて、該プレポリマーの結晶化度を高めておくことは、その融点までの温度で固相重合反応を実施しうる点から、特に好ましい。このようなプレポリマーの結晶化度を高める容易な方法として溶媒処理法を先に提案したが、本発明においては、より容易な加熱結晶化法が用いられる。

この加熱結晶化法においては、該プレポリマー

を、目的とする芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度以上で、かつ該プレポリマーが熔融し始める温度未満の範囲の温度において加熱することによつて、結晶化させたり、あるいはその結晶化度が高められる。このような方法は、単にプレポリマーを加熱下で保持するのみで、結晶化させたり、あるいはその結晶化度を高めることができるので、極めて容易に工業的に実施しうる。このような簡単な方法によつて、アルキルカーボネート末端基を有するプレポリマーの熔融温度が高められることは、これまで全く知られておらず、予想外のことであつた。

この加熱結晶化を行う温度 $T_c(^{\circ}C)$ については、前記したように、目的とする芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度以上で、かつ該プレポリマーの熔融温度 $T_m(^{\circ}C)$ 未満の範囲であればよく特に制限はないが、低い温度ではプレポリマーの結晶化速度が遅いので、特に好ましい加熱結晶化温度 $T_c(^{\circ}C)$ は、式

$$T_m - 50 \leq T_c < T_m \quad \text{--- (II)}$$

- 37 -

- 130 -

- 38 -

で示される範囲で選ばれる。

このプレポリマーの加熱結晶化は、前記範囲におけるある温度を一定に保持して実施してもよいし、温度を連続的又は不連続的に変化させながら実施してもよく、また、これらを組み合わせる方法で実施することもできる。温度を変化させながら実施する方法としては、加熱結晶化の進行に伴って、一般にプレポリマーの熔融温度が上昇していくので、この上昇速度と同じような速度で温度を上昇させながら加熱結晶化させる方法が特に好ましい。

このように温度を変化させながら加熱結晶化させる方法は、一定の温度下での加熱結晶化法に比べて、プレポリマーの結晶化速度が速く、かつその熔融温度をより高めることができる。

このようにして、加熱結晶化処理されたプレポリマーが、処理前のプレポリマーに比べて結晶化度が高められていることは、X線回折によつて確認することができる。例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物としてビスフェノールAを用いたビスメ

-39-

ーや結晶化度の高められたプレポリマーを、その熔融温度より低い温度で固相状態に保ちながら固相重合させることによつて、容易に高分子量の芳香族ポリカーボネートにすることができる。

この固相重合工程においては、プレポリマーのアルキルカーボネート末端基がジアルキルカーボネートの脱離を伴いながら自己縮合することによつて、重合度が上昇しているものと考えられる。したがつて、副生するジアルキルカーボネートなどの低沸点成分を系外に抜き出すことによつて、その反応が促進される。そのためには、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素などの不活性ガスや、低級炭化水素ガスなどを導入して、ジアルキルカーボネートをこれらのガスに同伴させて除去する方法や、減圧下に反応を行う方法、及びこれらを併用した方法などが好ましく用いられる。また、同伴用のガスを導入する場合には、これらのガスを、反応温度付近の温度に加熱しておくことが好ましい。

この固相重合反応を実施する場合のプレポリマ

ーカル炭酸エステルの予備重合によつて得られたプレポリマーは非晶性であつてX線回折パターンには結晶性を示すピークは認められないが、加熱結晶化処理後のプレポリマーのX線回折パターンには、20-約17度を主ピークとする結晶性パターンが出現しており、結晶化度の増加に伴い、それらのピークの強度が増大している。

このように、加熱結晶化工程によつて、プレポリマーは結晶化したり、あるいはさらに結晶化度が高められる。この工程におけるプレポリマーの結晶化の度合は、原料として用いる芳香族ジヒドロキシ化合物のビスアルキル炭酸エステルの種類や、プレポリマーの重合度や、加熱温度、加熱速度などの加熱結晶化条件などによつて異なるが、そのプレポリマーを最も高結晶化させた場合を基準にして、通常この基準値に対して5%以上、好ましくは10%以上である。このような結晶化の度合はプレポリマーのX線回折から求めることができる。

このようにして得られた結晶化したプレポリマ

-40-

ーの形状については特に制限はないが、大きな塊状のものは反応速度が遅くかつ取扱いが面倒であるなどの点から好ましくなく、ペレット状、ビーズ状、顆粒状、粉末状などの形状のものが好適である。また、加熱結晶化後の固体状のプレポリマーを適当な大きさに破碎したものも好ましく用いられる。

該固相重合反応を実施する際の反応温度 $T_p(^{\circ}\text{C})$ 及び反応時間については、プレポリマーの種類(化学構造、分子量など)や形状、プレポリマー中の触媒の有無や種類や量、必要に応じて追加される触媒の種類や量、プレポリマーの結晶化の度合や熔融温度 $T_m(^{\circ}\text{C})$ の違い、目的とする芳香族ポリカーボネートの必要重合度、あるいは他の反応条件などによつて異なるが、通常目的とする芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度以上で、かつ固相重合中のプレポリマーが熔融しないで固相状態を保つ範囲の温度、好ましくは、式

$$T_m - 50 \leq T_p < T_m \quad \text{--- (IV)}$$

-41-

-131-

-42-

で示される範囲の温度において、数分ないし数十時間、好ましくは0.1～50時間程度加熱することにより、固相重合反応が行われる。

このような温度範囲としては、例えばビスフェノールAのポリカーボネートを製造する場合には、約150～約260℃が好ましい。

該固相重合反応は触媒なしでも進行させることができるが、反応速度を高める目的で触媒を使用することもできる。前記予備重合工程で触媒を使用したならば、通常、生成するプレポリマー中に触媒が残存するので、新たに触媒を加える必要もないが、何らかの理由で触媒が除去されたり、活性が低下している場合もあるので、その際には必要に応じて、適当な触媒を加えることもできる。この場合、液状又は気相状態にした触媒成分をプレポリマーに加えることも好ましい方法である。このような触媒成分としては、予備重合工程で用いることのできる前記のようなものを挙げることができる。

このような固相重合工程を実施することによつ

- 43 -

ポネートを脱離させながら固相で自己縮合して重合度が上昇しているものと考えられる。

結晶化プレポリマーの結晶化度を向上させながら固相重合を行う場合、その温度は、目的とする芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度以上で、かつ該プレポリマーの熔融温度より低い範囲の温度であればよく、特に制限はないが、好ましくは、前記式(4)で表わされる範囲で選ばれる。

プレポリマーの加熱により結晶化を増進させながら固相重合を行う場合、前記範囲内のある温度に一定に保つて実施してもよいし、温度を連続的又は不連続的に変化させながら実施してもよく、またこれらを組み合わせる方法で実施することもできる。温度を変化させながら実施する方法としては、加熱による結晶化増進に伴うプレポリマーの熔融温度の上昇に従つて、加熱温度を上昇させながら、結晶化増進と固相重合を行う方法が特に好ましい。この場合、プレポリマーが、目的とする芳香族ポリカーボネートの所定の重合度に達するまでの固相重合速度が、加熱結晶化に伴う固相

で、プレポリマーの重合度を上げることができる。一般的に工業的に有用な芳香族ポリカーボネートの重量平均分子量は、6,000～100,000程度であり、好ましくは10,000～50,000程度、より好ましくは15,000～40,000程度であるが、本発明のプレポリマーの固相重合法によつて、このような重合度のポリカーボネートが容易に得られる。

本発明方法を実施するにおいては、このようにプレポリマーの加熱結晶化を行い、この結晶化プレポリマーをそのまま固相重合させる方法でもよいし、加熱結晶化工程では、プレポリマーの結晶化の度を比較的強く抑えた結晶化プレポリマー（前記の結晶化の度を示す基準値に対して、例えば5～25％程度の結晶化の度合）を調製し、このプレポリマーの結晶化度を向上させながら、固相重合を行うことも好ましい方法である。後者の方法によれば、加熱による結晶化度の向上及び熔融温度の向上を伴いながら、プレポリマーのアルキルカーボネート末端基がジアルキルカー

- 44 -

重合途中のプレポリマーの熔融温度の上昇速度に比べて小さくなければ、プレポリマーを熔融させないようにしながら加熱温度を上昇させるだけで、所定の重合度の芳香族ポリカーボネートが得られる。一方、固相重合速度が熔融温度の上昇速度に比べて小さい場合は、重合途中のプレポリマーの熔融温度が上限を有していることもあつて、この熔融温度が上限に達するまでは、加熱温度を上昇させながら行い、上限に達したならば、熔融させないようにできるだけ高い温度で固相重合を続けることが好ましい。

加熱によつてプレポリマーの結晶化を増進させながら固相重合を行う場合の温度範囲は前記のとおりであるが、例えばビスフェノールAのポリカーボネートを製造する場合には、約150～約260℃の範囲が好ましい。

加熱によつて結晶化を増進させながら固相重合を行う場合のプレポリマーの形状についても特に制限はないが、大きな塊状のものは、固相重合の反応速度が遅く、かつ、取扱いが面倒であるなど

- 45 -

- 46 -

の点から好ましくなく、ペレット状、ビーズ状、顆粒状、粉末状などの形状のものが好適である。また加熱結晶化後の固体状のプレポリマーを適当な大きさに破碎したのも好ましく用いられる。

加熱によつて結晶化を増進させながら固相重合を実施する際の反応時間についても、プレポリマーの種類（化学構造、分子量など）や形状、プレポリマー中の触媒の有無や種類や量、必要に応じて追加される触媒の種類や量、目的とする芳香族ポリカーボネートの必要重合度、加熱温度及び加熱方法、あるいは他の反応条件などによつて異なるが、通常、数分ないし数十時間、好ましくは0.1～50時間程度である。

本発明におけるプレポリマーの加熱結晶化及び固相重合は、少量の溶媒の存在下に実施してもよいが、実質的に溶媒の不存在下に行うことがより好ましい。

このように本発明方法では、予備重合工程、加熱結晶化及び固相重合工程のいずれにおいても溶媒を使用しないことが好ましい。溶媒を使用しな

いことは工業的に有利である。

本発明を実施するに当つて、使用される反応装置の形式は、予備重合、加熱結晶化及び固相重合のいずれの工程においても、回分式、流通式、及びこれらを併用した方式のものなど、いずれの方法のものであつてもよい。

また予備重合工程では低分子量のプレポリマーを製造するだけであるので、いわゆるエステル交換法などの高温溶融重合で必要とされるような高粘度流体用の高価な反応装置は不要である。さらに、加熱結晶化工程ではプレポリマーを単に加熱できればよいし、固相重合工程では、実質的にプレポリマーを加熱でき、副生するジアルキルカーボネートを除去できるような装置であれば重合が可能である。

このように本発明方法は特別な工夫を要しない簡単な装置で実施することができ、工業的に非常に有利である。

また、本発明方法では、芳香族ポリカーボネートの分子量分布が小さいものから、大きいものま

-47-

で比較的自由に製造できる。これは、例えば分子量分布の小さいプレポリマーを用いれば、分子量分布の小さい芳香族ポリカーボネートが得られ、分子量分布の広いプレポリマーを用いれば分子量分布の広い芳香族ポリカーボネートが得られるからである。このことは本発明の大きな特徴の1つである。分子量分布を表わす尺度としては通常、重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比 $M_w/M_n$ の値が用いられており、縮合系ポリマーの場合、この値が2のときが理論的に最も小さい分子量分布とされている。分子量分布の小さいポリマーは優れた特徴をもつことは予測されているが、実際的には $M_w/M_n$ の値が2.5以下、特に2.4以下のポリマーを製造することは困難である。既存の方法で得られる芳香族ポリカーボネート、例えばビスフェノールAのポリカーボネートの場合、エステル交換法では通常、 $M_w/M_n > 2.6$ であり、ホスゲン法でも、この値は2.4～3.5であり、通常は2.5～3.2の範囲である。これに対し、本発明方法では、 $M_w/M_n = 2.2 \sim 2.5$ の芳香族ポリ

-48-

カーボネートが容易に得られる。このことは、プレポリマーのように比較的低分子量体では、分子量分布の小さいものが容易に得られることに起因していると考えられる。

#### 発明の効果

芳香族ポリカーボネートの既存の工業的製法であるホスゲン法においては、塩化ナトリウムなどの電解質や塩素を含む副生物が生成し、これらの不純物が必然的に樹脂中に含まれている。また、溶媒として大量に用いている塩化メチレンなどの含塩素化合物も樹脂中に残存している。これらの不純物は樹脂物性に悪影響を及ぼすので、ホスゲン法においては樹脂中のこれらの含有量を低下させるために、複雑で費用のかかる洗浄や除去工程を実施しているが、これらの不純物を完全に除去することは不可能である。

これに対して、本発明方法で得られる芳香族ポリカーボネートには、このような不純物は全く存在しないので、品質的に優れているだけでなく、当然のことながら、これらを分離する面倒な工程

-49-

-133-

-50-

が不要であるため、本発明方法は工業的に有利である。

また、いわゆるエステル交換反応や芳香族ジヒドロキシ化合物のビスアリアル炭酸エステルの自己重縮合反応の場合には、反応活性を有し、かつ高沸点のフェノール類やジアリアルカーボネートを高温、高真空下で除去しなければならないが、これに対し、本発明方法は、副生物が反応活性の低い中性、かつ低沸点の低級ジアルキルカーボネートであるので、この副生物を反応系外に容易に除去しうる点からも、工業的に極めて有利である。

さらに、いわゆるエステル交換法では 300℃付近の高温下で、高粘度物を 1 mmHg 以下の高真空下で長時間反応させる必要があるため、ポリマーの熱分解や微量の酸素のために、生成するポリカーボネートが着色しやすいという欠点があったが、本発明方法では着色のない優れたポリマーが得られる。

#### 実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明す

-51-

乾燥窒素ガス 60 Nℓ/hr を導入しながら、280℃でかきまぜながら反応させることにより予備重合を行つた。この際、副生してくるジメチルカーボネートは冷却トラップで捕集した。8 時間後、得られた無色透明のプレポリマーを 180℃で 2 時間静置する方法で加熱結晶化させることにより、白色不透明の結晶性プレポリマーが得られた。このプレポリマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、4,800 で数平均分子量 ( $M_n$ ) は 2,700 であった。

予備重合直後の非晶性プレポリマーの X 線回折パターンを第 1 図に、加熱結晶化後のプレポリマーの X 線回折パターンを第 2 図に示す。第 2 図においては、第 1 図では見られない 2θ - 約 17 度のところに結晶性を示すピークが観察される。

予備重合直後のプレポリマーは 200℃でも熔融したが、この結晶性プレポリマーは 220℃で一部熔融する程度であった。

この結晶性プレポリマーを粉碎し、その 200g をジャケット付ガラス管製の固相重合装置に入れた。この固相重合反応装置は下部より加熱ガスを

導入れるが、本発明はこれらの例によつてなんら限定されるものではない。

なお、分子量は GPC で測定した重量平均分子量 ( $M_w$ ) の値で示した。また、予備重合反応装置、加熱結晶化及び固相重合反応装置のいずれも、脱酸素及び乾燥に十分留意し、かつ反応中に酸素や水などの混入をできるだけ少なくするように工夫したものを用いた。

また、原料中の芳香族ヒドロキシ化合物の存在量は、いずれの場合も 0.1 モル% 以下であり、加熱結晶化直後のプレポリマーの結晶化の度合は、いずれの場合も前記の基準に対して 10% 以上であった。

#### 実施例 1

かきまぜ装置、温度計、ガス導入口及びガス出口付のフラスコに、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノール A という)のビスメチル炭酸エステル(芳香族ヒドロキシ化合物の存在量は 0.1 モル% 以下で、よく乾燥されたもの) 300g、酢酸亜鉛 6g を入れ、

-52-

導入できるものであり、上部にはガス出口が設けられており、ジャケットには熱媒が流されている。導入ガス(乾燥窒素、100 Nℓ/hr)及び熱媒の温度を 210℃から 240℃まで 5℃/hr で昇温し、次いで 240℃で 30 時間保持することにより、加熱結晶化と固相重合を行つた。240℃に達した段階でのプレポリマーは、その結晶化度がさらに高められていることは第 3 図に示す 2θ - 約 17 度のピークが強くなつてきていることから確認された。また、この昇温加熱後のプレポリマーは 240℃でも熔融しなかつた。

このようにして得られたビスフェノール A のポリカーボネートは、 $M_w = 25,000$ 、 $M_n = 11,000$  であり、 $M_w/M_n = 2.27$  であり、板状に熔融成形したものは無色透明であった。

#### 実施例 2

実施例 1 で用いたのと同じビスフェノール A のビスメチル炭酸エステル 300g、酢酸スズ 3g を用い、実施例 1 と同様な方法で予備重合を行い  $M_w = 5,400$  の非晶性プレポリマーを得た。この

-53-

-134-

-54-

ブレポリマーを粉碎し、実施例1で用いたのと同様な固相重合装置に入れ、180℃で1時間、180～240℃まで10℃/hrの昇温を行う以外は、実施例1と同様な方法で加熱結晶化と固相重合を行つた結果、 $M_w = 28,000$ 、 $M_n = 12,000$ 、 $M_w/M_n = 2.33$ のビスフェノールAのポリカーボネートが得られた。

#### 実施例3

ビスフェノールAのビスエチル炭酸エステル370g、ジブチルスズジメトキシド50gを用い、50mmHgの減圧下、280℃で4時間予備重合を行い、 $M_w = 7000$ の非晶性ブレポリマーを得た。このブレポリマーを180℃で2時間保持し、結晶化させ、次いで粉碎した。実施例1で用いたのと同様な固相重合装置（ただし、かきまぜ装置付）を用い、かきまぜ、乾燥加熱壁素20ML/hrを導入しながら、加熱による結晶化の増進と固相重合を行つた。導入ガス及び熱媒の温度を210～245℃まで5℃/hrで昇温し、次いで245℃で18時間保持した結果、 $M_w = 33,000$ のビスフェノールAのポリカーボネートを得た。

ールAのポリカーボネートを得た。

#### 実施例4

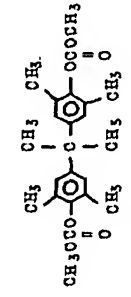
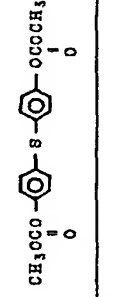
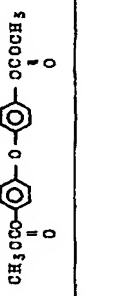
実施例1で用いたのと同じビスフェノールAのビスメチル炭酸エステル300g、ジフェニルスズジメトキシド0.1gを用い240℃、50mmHgで1時間、250℃、20mmHgで3時間かきまぜながら反応させることによつて、 $M_w = 5,500$ の非晶性のブレポリマーを得た。このブレポリマーを180℃で2時間保持し結晶化させたのち、粉碎し、実施例3で用いたのと同様な固相重合装置に入れた。かきまぜながら、200mmHgの減圧下、乾燥加熱壁素を少量ずつ導入することによつて、加熱による結晶化の増進と固相重合を行つた。導入ガス及び熱媒の温度を210～245℃まで5℃/hrで昇温し、次いで245℃で15時間保持した結果、 $M_w = 31,000$ のビスフェノールAのポリカーボネートが得られた。また $M_w/M_n = 2.4$ であつた。


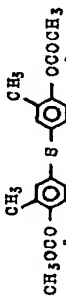

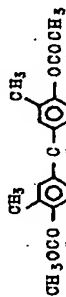
#### 実施例5～11

ビスフェノールAのビスメチル炭酸エステルの代わりに種々の芳香族ジヒドロキシ化合物のビスメ

チル炭酸エステル（300g）を用いた以外は、実施例3と全く同様な方法により加熱結晶化及び固相重合を行つた結果を第1表に示す。

第 1 表

実施例	原料のビスメチル炭酸エステル	重合平均分子量 ( $M_w$ )	
		ブレポリマー	固相重合後
5		5,200	29,000
6		5,800	30,000
7		5,000	29,000

31,000	29,000	28,000	29,000
6,400	5,500	5,600	5,300
			
8	9	10	11

- 59 -

第 2 表

実施例	触 媒 (mg)	重量平均分子量 (M <sub>w</sub> )	
		プレポリマー	固相重合後
12	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> SnO (5)	5,900	32,000
13	Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> 04	4,600	27,000
14	Al(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 04	4,000	22,000
15	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ge(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 04	5,400	29,000
16	Zr(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> 04	4,200	24,000
17	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Pb(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> 04	4,700	28,000

## 実施例 18

ビスフェノール A のビスシクロヘキシル炭酸エステル 4.8 g、酢酸スズ 15 mg を用い、280℃、50 mmHg の条件でかきまぜながら 4 時間反応させた結果、M<sub>w</sub> = 9,000 の非晶性のプレポリマーが得られた。これを 180℃で 4 時間静置すること

## 実施例 12 ~ 17

実施例 1 で用いたのと同じビスフェノール A のビスメチル炭酸エステル 34.4 g、各種触媒を用いて実施例 1 と同様な方法によつて、予備重合 (280℃、4 時間)、加熱結晶化及び固相重合を行つた結果を第 2 表に示す。ただし、180℃で 2 時間静置後、結晶化したプレポリマーを粉碎し、固相重合装置に入れ、乾燥加熱窒素を 10 N<sub>2</sub>/hr で導入することによつて、加熱結晶化と固相重合を行つた。加熱温度は 210~240℃まで 5℃/hr で昇温したのち、240℃で 20 時間保持された。

- 60 -

加熱結晶化を行い、次いで粉碎した結晶性プレポリマーを内径 20 mm のステンレス製管から成るジャケット付固相重合装置に入れ、下部から 210~215℃に加熱した乾燥窒素を 20 N<sub>2</sub>/hr で導入した。またジャケットにも 210~215℃に加熱した熱媒を循環させた。5 時間後、窒素及び熱媒の温度を 225~230℃にあげ 5 時間、次いで 240~245℃で 5 時間、加熱結晶化及び固相重合を行つた結果、M<sub>w</sub> = 30,000 のビスフェノール A のポリカーボネートが得られた。

## 実施例 19

ビスフェノール A のビスメチル炭酸エステル 17.2 g、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエタンのビスメチル炭酸エステル 16.5 g、ジフェニルスズジメトキシド 10 mg を用いて、実施例 18 と同様な方法により、予備重合を行つた結果、M<sub>w</sub> = 5,700 のプレポリマーが得られた。このプレポリマーの加熱結晶化及び固相重合を実施例 18 の方法と同様な方法で行つた結果、M<sub>w</sub> が 30,000 で、次の (A) 及び (B) の 2 つの単位をほぼ 1 対 1 で含

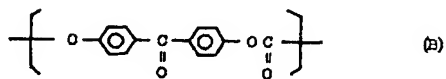
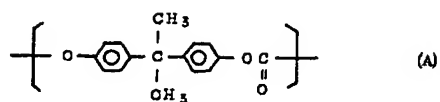
- 61 -

- 136 -

- 62 -



有するランダムコポリカーボネートが得られた。



#### 4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図及び第3図は、それぞれ本発明の実施例の各段階におけるプレポリマーの結晶化度を示すX線回折パターンである。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 阿 形 明

- 63 -

